

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

**SURFACE PROCESSING OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND
SEMICONDUCTOR**

Patent Number: JP3252174
Publication date: 1991-11-11
Inventor(s): KOTAKI MASAHIRO; others: 03
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others: 02
Requested Patent: ☐ JP3252174
Application JP19900050208 19900228
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205;
EC Classification:
Equivalents: JP2740818B2

Abstract

PURPOSE: To easily manufacture a MIS type light emitting diode by removing an SiO₂ layer and an Al₂O₃ layer formed directly on a photoresist layer, forming a window at a semiconductor etched part, and dry etching it with the remaining SiO₂ layer and the Al₂O₃ layer as masks to remove the masks.

CONSTITUTION: A photoresist layer 13 is formed on a part (window) to be etched on an I-type layer 5, an SiO₂ layer 11, an Al₂O₃ layer 12 are formed uniformly on the layers 13, 5, dipped in photoresist peeling solution to remove the layers 11, 12 directly on the layer 12 together with the layer 13 to form the layers 11, 12 in which windows A are opened. Then, after the upper parts of the layer 5 of the part (window) not covered with the layers 11, 12 and the layer 4 thereunder and the layer 3 are etched, they are then dry etched. Thereafter, the layer 11 remaining on the layer 5 is removed by the use of hydrofluoric acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特 許 号

第2740818号

(45) 発行日 平成10年(1998) 4月15日

(24) 登録日 平成10年(1998) 1月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

21/205

21/205

21/3065

21/302

J

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平2-50208

(22) 出願日 平成2年(1990) 2月28日

(65) 公開番号 特開平3-252174

(43) 公開日 平成3年(1991) 11月11日

審査請求日 平成9年(1997) 1月6日

早期審査対象出願

(73) 特許権者 999999999

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑
1番地

(73) 特許権者 999999999

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1

(73) 特許権者 999999999

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 小滝 正宏

愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑
1番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

審査官 吉野 三寛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の表面加工方法

R007330

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ガリウム系化合物 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)) から構成される半導体表面の加工方法であつて、
半導体表面の所定領域上に二酸化珪素 (SiO_2) から成る第1層を積層し、その層の上に二酸化珪素 (SiO_2) よりもエッチング速度の小さい材料から成る第2層を積層することにより被覆層を形成する工程と、
塩素又はフッ素を含むガスでプラズマエッチングにより前記被覆層と前記半導体表面とをエッチングする工程と、
から成ることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の表面加工方法。

【請求項2】 前記第2層はの材料は、アルミナ (Al_2O_3) であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガ

リウム系化合物半導体の表面加工方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体のドライエッチングによる表面加工方法に関する。

【従来技術】

従来、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 半導体は青色の発光ダイオードや短波長領域の発光素子の材料として注目されており、係る素子を作成する場合には、他の化合物半導体と同様に表面加工技術を確立することが必要となっている。

特に、特開昭59-228776号公報に記載されているように上層から順に、電極、P型GaN層、N型GaN層、サファイヤ基板の構造をとるPN接合型の発光ダイオードを製造する場合には、サファイヤ基板が絶縁体であり、その裏

面に電極を設けることができない。このため、下層のN型Ga_{1-x}N層に対する電極を形成するために、上層のP型Ga_{1-x}N層を部分的に除去することが必要であり、このような微細加工を行う場合には適切なマスク材が必要となっている。

しかし、Al_xGa_{1-x}N半導体は化学的に非常に安定な物質であり、他のIII-V族化合物半導体のエッチング液として通常使用される塩酸、硫酸、フッ化水素酸 (HF) 等の酸又はこれらの混合液には溶解しない。このため、Al_xGa_{1-x}N半導体に関するエッチング技術は次の数少ない方法しか知られていない。加えて、微細加工技術に関しては殆ど報告されていない。

第1の方法は、苛性ソーダ、苛性カリ又はピロ硫酸カリウムを800℃以上に加熱した溶液を用いるウエットエッチングである。又、第2の方法は、0.1N苛性ソーダ溶液を用いた電解ジェットエッチングである。そして、第3の方法はリン酸と硫酸の混合比1.2～1.5の混合液を用いて、温度180℃～250℃においてウエットエッチングする方法である。

第4の方法として、特開平1-204425号公報のように、CF₄ガスでGa_{1-x}Nをドライエッチングする方法、特開昭61-56474号公報のように、HClとArとの混合ガス雰囲気中での熱処理によりGa_{1-x}Nをエッチングする方法が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記第1及び第2の方法は、高温の腐食性物質を用いること等から、実用面での困難性がある。又、第3の方法は、微妙な温度変化によりエッチング速度が大きく変化する等の問題があり、上記何れの方法も実用されるに至っていない。

又、上記の方法のうちウエットエッチングでは、アンダーカットが発生すること、適当なエッチング用マスク材がないこと等のウエットエッチング特有の欠点を解消することができない。

一方、ドライエッチングにおいては、如何なる反応性のガスとマスク材料を選択すれば良いかは、反応機構がエッチングされる化合物半導体の原子の組合せや結晶構造に影響されるため、予測が出来ない。

従って、既存の反応性ガスとAl_xGa_{1-x}N半導体に対して選択比の高いマスク材との組み合わせは、予測することが困難である。又、マスク材には、エッチング速度が被エッチング物質よりも遅いものを使用する必要があるが、これもエッチングガス及びエッチング条件により決定されるものであって、従来の他の半導体の湿式エッチングで使用されているマスク材が使用できるか否かは不明である。

更に、ドライエッチングに適するマスク材があったとしても、そのマスク材は製造が容易で下層の半導体を侵すことなく容易にエッチング液により剥離除去できるものであることが必要である。

そこで、本発明者等はAl_xGa_{1-x}N半導体のプラズマエッチングにおいて、その半導体やマスク材のエッチング速度と使用される反応性ガスの種類やその他の条件について鋭意実験研究を行った結果、本発明を完成したものである。

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、窒化ガリウム系化合物 (Al_xGa_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)) から構成される半導体表面の加工方法であって、半導体表面の所定領域上に二酸化珪素 (SiO₂) から成る第1層を積層し、その層の上に二酸化珪素 (SiO₂) よりもエッチング速度の小さい材料から成る第2層を積層することにより被覆層を形成する工程と、塩素又はフッ素を含むガスでプラズマエッチングにより前記被覆層と前記半導体表面とをエッチングする工程とから成ることを特徴とする。

請求項2の発明は、第2層の材料を、アルミナ (Al₂O₃) としたことである。

尚、ドライエッチングには、例えば、ジクロロジフルオロメタン (CCl₂F₂)、カーボンテトラクロライド (CCl₄) 等のプラズマガスを用いることができることが本研究者らにより解明された。

又、マスクには、二酸化ケイ素 (SiO₂) 層と酸化アルミニウム (Al₂O₃) 層との二重構造の他、酸化アルミニウム (Al₂O₃) 層の上にフォトリソ層を形成して、三重構造とすることもできる。

又、マスク層の除去には、フッ化水素酸 (HF) を用いることができる。

【発明の作用及び効果】

本発明は、被覆層の第1層を二酸化ケイ素 (SiO₂) とすることで、マスクを基板の窒化ガリウム系化合物半導体をエッチングすることなくフッ化水素酸 (HF) で容易に除去することができる。

このように、二酸化ケイ素 (SiO₂) は、マスクの除去を容易にするために使用されているので、上層の第2層のマスクに比べて十分に薄くて良い。

又、第2層を第1層の二酸化ケイ素 (SiO₂) よりもエッチング速度の小さな材料で構成したので、厚い単層のマスクに比べて半導体層にストレスが加わらず、エッチング後の剥離が容易で選択比の大きなマスクを形成することができる。

上記のエッチング方法の確立により、発光ダイオードを容易に製造することが可能となった。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本発明の加工方法は、例えば、第1図に示す構造の発光ダイオード10を製造する場合における、電極形成時に使用される。

第1図において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の

上には、順に、膜厚約 $4.5\mu\text{m}$ のGa N から成る高キャリア濃度 N^+ 層3と膜厚約 $1.5\mu\text{m}$ のGa N から成る低キャリア濃度 N 層4が形成されており、更に、低キャリア濃度 N 層4の上に膜厚約 $0.25\mu\text{m}$ のZnドープGa N から成るI層5が形成されている。そして、I層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度 N^+ 層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法（以下「MOVPE」と記す）による気相成長により製造された。

用いられたガスは、 NH_3 とキャリアガス H_2 とトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$)（以下「TMG」と記す）とトリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)（以下「TMA」と記す）とシラン (SiH_4) とジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）である。

まず、有機洗浄により洗浄したc面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に設置されたサセプタに装着する。

次に、常圧で H_2 を流速2/分で反応室に流しながら温度 1100°C でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、温度を 400°C まで低下させて、 H_2 を流速20/分、 NH_3 を流速10/分、TMAを 1.8×10^{-6} モル/分で供給してAlNのパッファ層2が約 500\AA の厚さに形成された。

次に、サファイア基板1の温度を 1150°C に保持し、 H_2 を20/分、 NH_3 を10/分、TMGを 1.7×10^{-6} モル/分、 H_2 で0.86ppmまで希釈したシラン (SiH_4) を200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約 $2.2\mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa N から成るSiドープされた高キャリア濃度 N^+ 層3を形成した。

続いて、サファイア基板1の温度を 1150°C に保持し、 H_2 を20/分、 NH_3 を10/分、TMGを 1.7×10^{-6} モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約 $1.5\mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa N から成る低キャリア濃度 N 層4を形成した。

次に、サファイア基板1を 1000°C にして、 H_2 を20/分、 NH_3 を10/分、TMGを 1.7×10^{-6} モル/分、DEZを 1.5×10^{-6} モル/分の割合で2分間供給して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のZnドープされたGa N から成るI層5を形成した。

このようにして、第2図に示すような多層構造が得られた。

次に、第3図に示すように、I層5の上にフォトレジストを塗布して、フォトリソグラフによりエッチングされる部分（窓）にフォトレジストが残るようにパターンニングされたフォトレジスト層13を形成する。

次に、第4図に示すように、フォトレジスト層13及びI層5の表面一様に、圧力 $5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、高周波電力30

0W、成膜速度 $27\text{\AA}/\text{分}$ の条件下でスパッタリングにより SiO_2 層11を 100\AA の厚さに形成した。引続き、その SiO_2 層11上に圧力 $5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 、高周波電力300W、成膜速度 $26\text{\AA}/\text{分}$ の条件下でスパッタリングにより Al_2O_3 層12を 2500\AA の厚さに形成した。

次に、第4図に示す試料をフォトレジスト剥離液（例えばアセトン）中に浸して、フォトレジスト層13と共にフォトレジスト層13の直上の SiO_2 層11と Al_2O_3 層12の部分を除去して、第5図に示すように窓Aの空けられた SiO_2 層11と Al_2O_3 層12とを形成した。

次に、第6図に示すように、 SiO_2 層11と Al_2O_3 層12によって覆われていない部位（窓A）のI層5とその下の低キャリア濃度 N 層4と高キャリア濃度 N^+ 層3の上面一部を、真空度 0.04Torr 、高周波電力 $0.44\text{W}/\text{cm}^2$ 、流速 $10\text{cc}/\text{分}$ の CCl_2F_2 ガスで25分間エッチングした後、引続き5分間Arでドライエッチングした。この時、マスクである Al_2O_3 層12もエッチングされる。尚、 Al_2O_3 層12と SiO_2 層11の総合の厚さは、上記Ga N 半導体のエッチングにおいてエッチングに耐えうる厚さである。又、半導体のエッチングの終了時には、 SiO_2 層11が露出することなく、 Al_2O_3 層12が薄く残っていても良い。

次に、第7図に示すように、I層5上に残っている SiO_2 層11をフッ化水素酸（HF）で除去した。この時、例えば、 SiO_2 層11上に Al_2O_3 層12が残っていても、 SiO_2 層11がI層5から剥離するに伴って Al_2O_3 層12は除去される。この時、下層のGa N 層はフッ化水素酸により腐食されることがない。

次に、第8図に示すように、試料の上全面に、Al層14を蒸着により形成した。そして、そのAl層14の上にフォトレジスト15を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト15が高キャリア濃度 N^+ 層3及びI層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

次に、第8図に示すようにそのフォトレジスト15をマスクとして下層のAl層14の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト15をアセトンで除去し、高キャリア濃度 N^+ 層3の電極8、I層5の電極7を形成した。

このようにして、第1図に示すMIS構造の窒化ガリウム系発光素を製造することができる。

次に、上記のドライエッチングを行うための装置を次に説明する。

第9図に示す平行電極型装置において、反応室20を形成するステンレス製の真空容器40の側壁には、エッチング用のガスを導入する導入管42が連設されており、その導入管42はガス流速を可変できるマスフローコントローラ44を介して CCl_2F_2 ガスを貯蔵したタンク46に接続されている。そして、 CCl_2F_2 ガスがそのボンベ46からマスフローコントローラ44を介して反応室20に導入される。又、導入管42はガス流速を可変できるマスフローコント

ローラ44を介してArガスを貯蔵したボンベ50に接続されている。そして、Arガスがそのボンベ50からマスフローコントローラ44を介して反応室20に導入される。

又、反応室20は拡散ポンプ49により排気されており、エッチング時の反応室20の真空度は反応室20とメカニカルブースターポンプ51との間に介在するコンダクタンスバルブ48により調整される。

一方、反応室20内には上下方向に対向して、フッ化樹脂により真空容器40から絶縁された電極22と電極24とが配設されている。電極24上には5mm厚の石英板25が固定されている。そして、電極22は接地され、電極24には高周波電力が供給される。その高周波電力は周波数13.56MHzの高周波電源28から整合器26を介して供給される。

又、石英板25の上には、前述した第5図に示す構造の試料30が載置される。

係る構成の装置において、プラズマエッチングを行う場合には、まず、電極24の上に試料30を載置した後、拡散ポンプ49により反応室20内の残留ガスを十分に排気して、反応室20の真空度を 5×10^{-6} Torrにする。その後、 CCl_2F_2 ガスがマスフローコントローラ44により流速10cc/分に制御されて反応室20に導入され、コンダクタンスバルブ48により反応室20の真空度は正確に0.04Torrに調整された。そして、電極24と電極22間に $0.44\text{W}/\text{cm}^2$ 高周波電力密度を印加すると、電極間でグロー放電が開始され、導入された CCl_2F_2 ガスはプラズマ状態となり、試料30のエッチングが開始される。

20分間エッチングした後、Arガスによるエッチングが5分間実行された。

このエッチングによるエッチング面を顕微鏡により観察したが、エッチビットが現れず滑らかな表面が得ら

れ、形状にダレが少ないことが確認された。

尚、上記のエッチング装置及び CCl_2F_2 ガスを用いて、Ga_{0.9}Si_{0.1}O₂、Al₂O₃、フォトレジストをそれぞれエッチングして、それらのエッチング速度を測定した。その結果を第10図に示す。

その結果から分かるように、エッチング速度は、フォトレジストが1260Å/分、Ga_{0.9}Si_{0.1}O₂が790Å/分、Si_{0.9}O₂が310Å/分、Al₂O₃が100Å/分であった。

上記の実施例において、20分エッチングすると、厚さ2500ÅのAl₂O₃層12は2000Å程度エッチングされ、約500Åの厚さだけ残る。

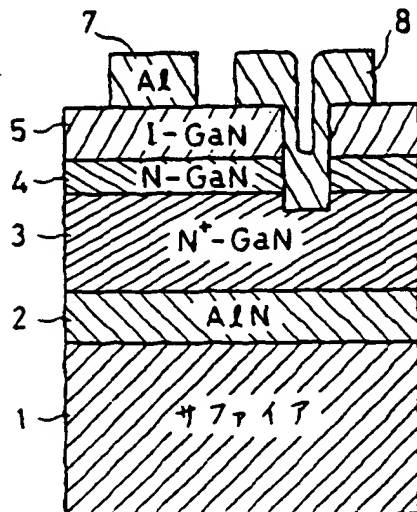
尚、 CCl_2F_2 によるエッチングでは下地のAlN層もエッチングできることから、本発明は一般式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 半導体の微細加工にも適用できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

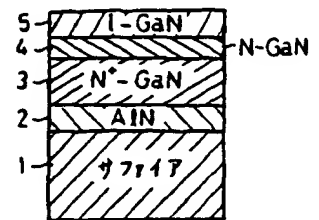
第1図は本発明方法を用いて製造される発光ダイオードの具体的な構成を示した構成図、第2図乃至第8図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第9図はドライエッチング装置の構成を示した説明図、第10図はエッチング速度の測定図である。

- 10……発光ダイオード
- 1……サファイア基板
- 2……バッファ層
- 3……高キャリア濃度N⁺層
- 4……低キャリア濃度N層
- 5……I層
- 7,8……電極
- 11……SiO₂層
- 12……Al₂O₃層
- 13……フォトレジスト層

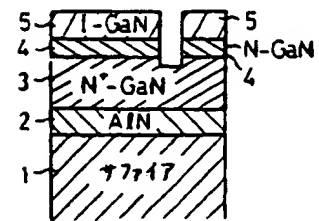
【第1図】



【第2図】

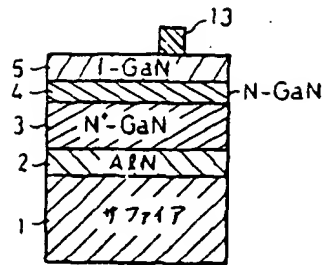


【第7図】

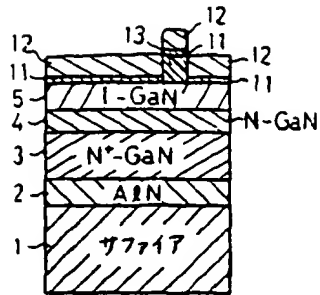


R007333

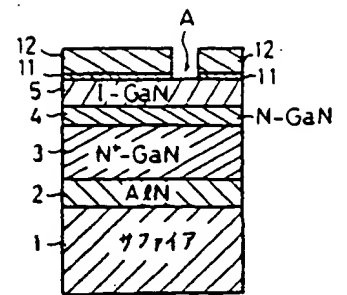
【第 3 图】



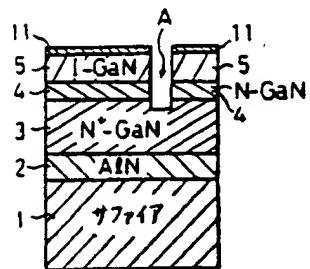
【第 4 图】



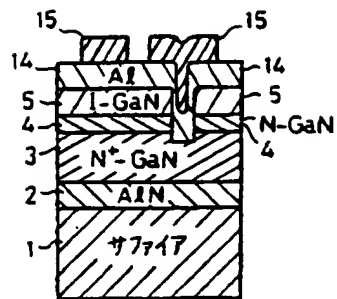
【第 5 图】



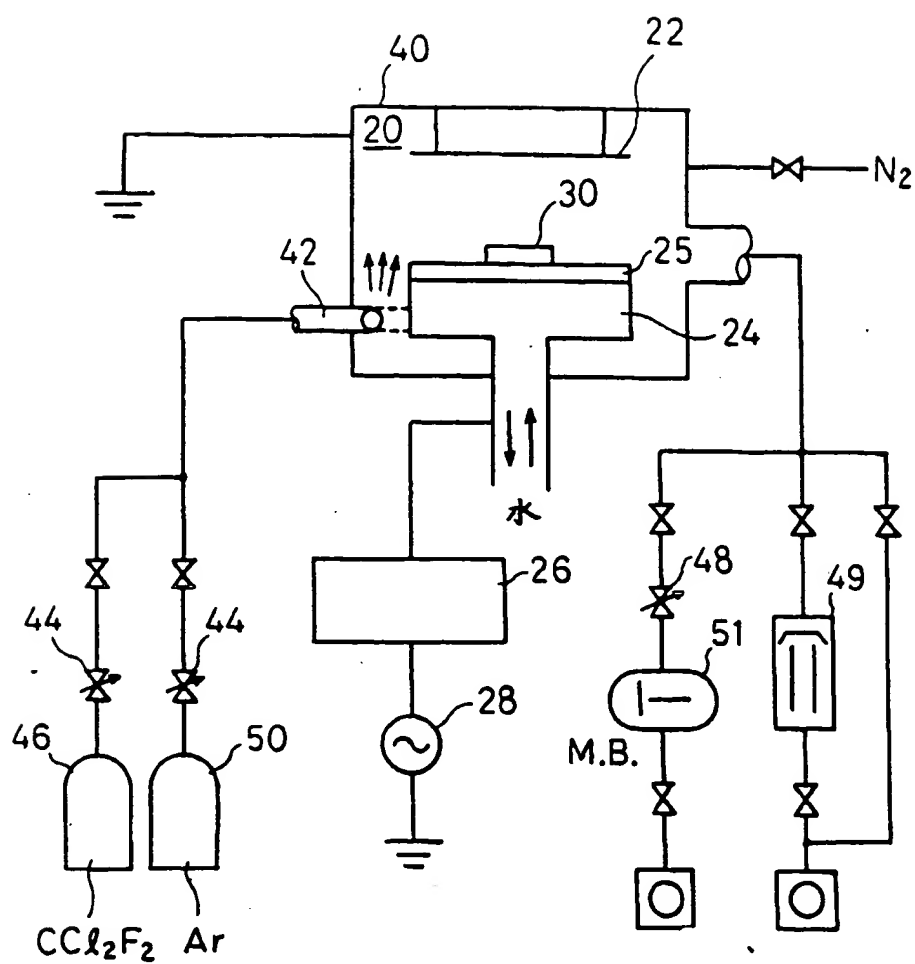
【第 6 图】



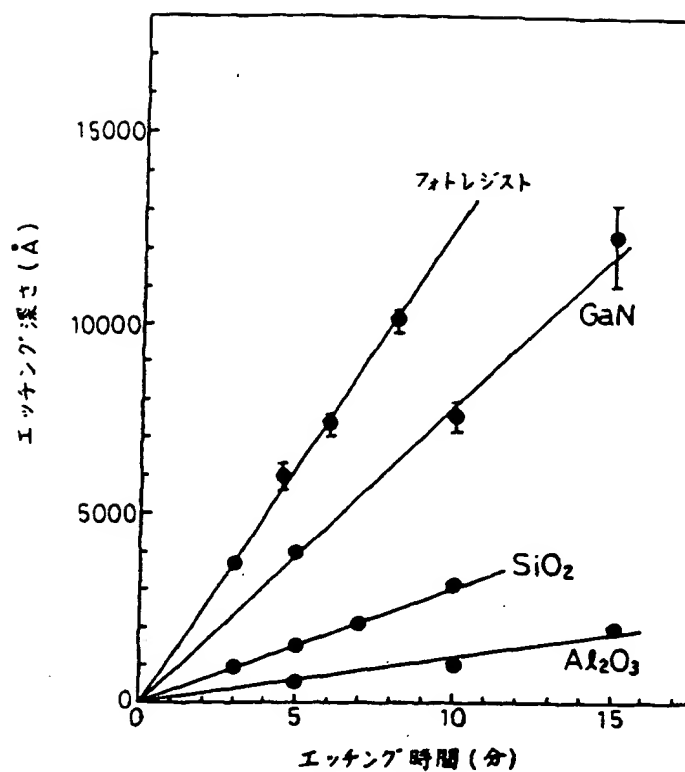
【第 8 图】



【第 9 図】



【第10図】



フロントページの続き

(72) 発明者 真部 勝英
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑
1 番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 森 正樹
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑
1 番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 橋本 雅文
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(56) 参考文献 特開 昭61-56474 (J P, A)
特開 平1-129418 (J P, A)
特開 平1-278026 (J P, A)